

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 29日

出願番号
Application Number: 特願 2003-307602
[ST. 10/C]: [JP 2003-307602]

REC'D 15 OCT 2004
WIPO
PCT

出願人
Applicant(s): 独立行政法人 科学技術振興機構

Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 A241P22
【提出日】 平成15年 8月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B82B 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府枚方市禁野本町 2-11-2753
 【氏名】 前橋 兼三
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市北区日の峰 4-4-5
 【氏名】 井上 恒一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市桃山台 2-7-D14-202
 【氏名】 松本 和彦
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原西 1-3-5-308
 【氏名】 大野 恭秀
【特許出願人】
 【識別番号】 396020800
 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
【代理人】
 【識別番号】 100080034
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 原 謙三
 【電話番号】 06-6351-4384
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003229
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0111475

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

酸素雰囲気下において、状態密度の異なるナノスケールの低次元量子構造体の混合物に電磁波を照射し、当該電磁波と共に鳴する状態密度の低次元量子構造体を選択的に酸化させることを特徴とする構造制御方法。

【請求項2】

上記混合物に電磁波を照射することにより、上記電磁波と共に鳴する状態密度の低次元量子構造体を混合物から取り除くことを特徴とする請求項1に記載の構造制御方法。

【請求項3】

上記低次元量子構造体は、ナノチューブまたはナノ粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の構造制御方法。

【請求項4】

上記低次元量子構造体は、カーボンまたはボロンナイトライドからなることを特徴とする請求項1ないし3の何れか1項に記載の構造制御方法。

【請求項5】

上記低次元量子構造体は、単層からなる構造であることを特徴とする請求項1ないし4の何れか1項に記載の構造制御方法。

【請求項6】

上記電磁波としてレーザ光を用いることを特徴とする請求項1ないし5の何れか1項に記載した構造制御方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ナノスケール物質の構造制御方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノスケール物質、特に、カーボンナノチューブやナノ粒子等の1次元構造あるいは0次元構造である低次元量子構造体を選択的に制御する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

先端材料や新素材の開発は、エレクトロニクス、環境・エネルギー、バイオテクノロジー等様々な分野での産業や科学技術を支える基盤として、非常に重要である。昨今では、とりわけ、ナノスケール物質が、バルクな物質には見られない全く新しい性質や機能を発現させるため、その開発に大きな関心が寄せられている。

【0003】

このようなナノスケール物質として、例えば、カーボンナノチューブが挙げられる。カーボンナノチューブはグラファイトシートが管状になった構造を持つ。この管が一重であるか多重であるかによって、それぞれ単層ナノチューブと多層ナノチューブに分けられる。このカーボンナノチューブは、カイラリティーにより金属的にも半導体的にもなり得る独特的の電気的性質を持っている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

カーボンナノチューブのカイラリティーについて図2を用いて説明する。カーボンナノチューブのカイラリティーは、図2に示すように、グラファイトシートの巻き方によって異なる。カイラリティーの異なるカーボンナノチューブは状態密度（電子状態）が異なっている。

【0005】

上記のように、カーボンナノチューブには、様々なカイラリティーのものがあり、カーボンナノチューブを合成すると、異なるカイラリティーを持ち、電子状態が異なる構造のものが複数含まれてできあがる。

【0006】

このようなカーボンナノチューブを産業、工業、および学術上で利用する際、利用目的により、特定の構造を持つカーボンナノチューブが求められる。そこで、様々な構造のものが含まれるカーボンナノチューブから同じ構造のカーボンナノチューブを選択的に取り出す方法が必要となる。

【0007】

しかし、現状において、異なる電子状態を含むカーボンナノチューブから特定の構造のカーボンナノチューブを取り出す方法や取り除く方法は全くない。

【0008】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、ナノスケールの低次元量子構造体において、特定の状態密度の低次元量子構造体を混合物から選択的に酸化させる構造制御方法を実現することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本願発明者等は、上記課題を解決するために、単層カーボンナノチューブの試料を異なる波長でラマンスペクトルを測定したこところ、励起波長によりピーク位置が異なっていた。そのため、状態密度の違う単層カーボンナノチューブは、電子状態が違うので異なる波長の電磁波に共鳴するだろうと考え、この共鳴により構造を制御できることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0010】

本発明に係る構造制御方法は、上記課題を解決するために、酸素雰囲気下において、状態密度の異なるナノスケールの低次元量子構造体の混合物に電磁波を照射し、当該電磁波と共に鳴する状態密度の低次元量子構造体を選択的に酸化させることを特徴としている。

【0011】

さらに、上記混合物に電磁波を照射することにより、上記電磁波と共に鳴する状態密度の低次元量子構造体を混合物から取り除いてもよい。

【0012】

さらに、上記低次元量子構造体は、ナノチューブまたはナノ粒子であってもよい。

【0013】

さらに、上記低次元量子構造体は、カーボンまたはボロンナイトライドからなっていてもよい。

【0014】

さらに、上記低次元量子構造体は、単層からなる構造であってもよい。

【0015】

さらに、上記電磁波としてレーザ光を用いてもよい。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る構造制御方法では、電磁波を照射することにより、照射した電磁波と共に鳴する低次元量子構造体において電磁波の吸収が大きくなり、電磁波の強度を大きくすると共鳴する低次元量子構造体が酸化される。ゆえに、異なる状態密度の構造を持つ低次元量子構造体の混合物から特定の電子状態の構造を持つ低次元量子構造体を選択的に酸化させることができる。また、この酸化によって、特定の状態密度の構造を持つ低次元量子構造体を選択的に取り除くことができる。さらに、混合物中において目的の状態密度をもつ構造の低次元量子構造体を選択的に残すことも可能である。そのため、異なる電子状態を持つ構造の低次元量子構造体から、同じ電子状態の低次元量子構造体を選択的に取り出すことができる。

【0017】

本発明に係る構造制御方法では、以上のように、低次元量子構造体はナノスチューブまたはナノ粒子であるので、状態密度がスパイク状の構造を持つ。それゆえ、低次元量子構造体を特定の波長の電磁波と良好に共鳴させることができるという効果を奏する。

【0018】

本発明に係る構造制御方法では、以上のように、低次元量子構造体はカーボンまたはボロンナイトライドであるので、ナノスケールの構造体の構造が明確になっているものが開発されている。それゆえ、本発明に係る構造制御方法を産業や工業、あるいは学術上の利用に直ぐに利用することができるという効果を奏する。

【0019】

本発明に係る構造制御方法では、以上のように、低次元量子構造体は単層からなる構造であるので、特定の状態密度をとることとなる。それゆえ、特定の低次元量子構造体と共に鳴させる電磁波の波長を選択しやすいという効果を奏する。

【0020】

本発明に係る構造制御方法では、以上のように、電磁波としてレーザ光を用いるので、照射する電磁波の波長や強度を調整しやすい。それゆえ、高エネルギーの電磁波を効率よく低次元量子構造体の混合物に照射でき、特定の状態密度を持つ構造の低次元量子構造体を酸化させ、取り除くことができるという効果を奏する。また、レーザ光は、直進性が強く広がりにくいため、集光させやすい。ここで、電磁波を集光させることを考える。電磁波を集光させることで、低次元量子構造体の混合物に対し、低次元量子構造体の混合物に局所的に電磁波を照射することができる。よって、レーザ光を用いると、混合物の場所によって、異なる目的の低次元量子構造体を選択的に酸化させ取り除くことが容易にできるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の一実施形態について図1に基づいて説明すると以下の通りである。なお、本発明は、以下の本実施の形態の記載に限定されるものではない。

【0022】

本発明の構造制御方法を用いる対象のナノスケールの構造体としては、低次元量子構造体であることが好ましい。ここで、「低次元量子構造体」とは、ナノ粒子などの超微粒子のような0次元構造（球状）の構造体、およびナノチューブ、ナノワイヤーなどの1次元構造（針状）の構造体をいう。また「ナノスケール」とは、その粒径や外径が100nm以下のものをいうが、本発明の構造制御方法は、その粒径や外径が10nm以下のものに好適であり、3nm以下のものにさらに好適に適用することができる。

【0023】

また、低次元量子構造体は、状態密度がスパイク状となる構造であることが好ましい。例えばナノチューブが挙げられる。ナノチューブは、単層でも多層でもかまわないが、単層であることが好ましい。さらにナノチューブは、外径が10nm以下、特に3nm以下であることが好ましい。なお、スパイク状とは、状態密度のピークの先端の形状が、シャープであり、階級状または放射線状ではない形状をいう。

【0024】

本発明の構造制御方法を用いる対象として、単層カーボンナノチューブを用いる場合、単層カーボンナノチューブは、通常の方法で形成すればよく、例えば、アーク放電法、レーザ蒸発法、化学蒸着（CVD、Chemical Vapor Deposition）法等を利用し、触媒金属を用いて形成することができる。触媒金属としては、例えば鉄や、ニッケル、コバルト、白金、パラジウム、ロジウム、ランタン、イットリウム等が挙げられる。化学蒸着法を用いた場合、例えば、アセチレン、ベンゼン、エタン、エチレン、エタノール等を触媒金属を用いて高温で化学反応させると、基板上にカーボンナノチューブが形成される。この基板は、高温に耐えられる材料であればよく、例えば、シリコン、ゼオライト、石英、サファイア等を使用することができる。

【0025】

本発明の構造制御方法において、低次元量子構造体に照射する電磁波は、酸化させたい低次元量子構造体が共鳴する波長で、低次元量子構造体を酸化させる強度の電磁波であれば特に限定されない。例えば、レーザ光が挙げられるが、これに限定はされない。さらに、例えば、多数の波長を含んだ幅の広い電磁波を用いれば、複数の電子状態をもつ構造の低次元量子構造体を一度に酸化させることもできる。なお、電磁波の強度は、例えば、エネルギー密度として測定すればよい。

【0026】

また、本発明の構造制御方法において、低次元量子構造体に照射する電磁波を集光させてもよい。集光させることにより、低次元量子構造体の混合物に対し、局所的に電磁波を照射することができる。すなわち、場所によって、異なる目的の低次元量子構造体を選択的に酸化させ、取り除くことができる。集光の方法は、レンズを用いて絞るなど、通常の方法を用いればよい。

【0027】

本発明に係る構造制御方法について図1を用いて説明する。本発明の構造制御方法は、特定の構造の低次元量子構造体を酸化させるため、酸素雰囲気下で行う。例えば、大気中で行うことができる。図1（a）、（b）に示すように、大気中で、異なる波長の電磁波を照射することにより、混合物中では照射した電磁波と共鳴する低次元量子構造体（図1（a）では白抜き、（b）では斜線で表している）において、電磁波の吸収が大きくなる。電磁波の強度を上げると、共鳴する低次元量子構造体だけが酸化され、共鳴する低次元量子構造体は元の構造を保持できなくなる。そのため、例えば、上記低次元量子構造体が、カーボンからなるものであれば、照射した電磁波と共鳴する低次元量子構造体は酸化されることによりCO_xとなるので、取り除くことができる。なお、照射した電磁波と共鳴しない低次元量子構造体は酸化されずに残る。

【0028】

このように、本発明に係る構造制御方法は、異なる状態密度の構造を持つ低次元量子構造体の混合物から特定の状態密度の構造を持つ低次元量子構造体を選択的に酸化させ、消滅させることができる。さらに、複数種類の低次元量子構造体を酸化させることで、混合物中の目的の状態密度の構造を持つ低次元量子構造体を選択的に残すことも可能である。そのため、異なる状態密度を持つ構造の低次元量子構造体から、同じ状態密度の低次元量子構造体を選択的に取り出せることができる。

【0029】

なお、照射した電磁波と共鳴する低次元量子構造体が酸化したこと、および、それ以外の低次元量子構造体が酸化しなかったことを確認するためには、例えば、ラマン分光法等を用いて、電磁波照射前後の低次元量子構造体のスペクトルを測定すればよい。具体的には、異なる波長の電磁波の照射前後で、ラマンスペクトルを測定し、スペクトルにおけるピーク強度の減少を測定することにより、低次元量子構造体が酸化したことが確かめられる。この場合、目的以外の低次元量子構造体が酸化されないように、低いエネルギー密度の電磁波を用いてスペクトルを測定する必要がある。なお、酸化の確認方法は、上記方法には限定されない。

【実施例】

【0030】

本発明の実施例について、実験1ないし実験3に基づいて以下に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0031】

〔実験1〕 単層カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブの試料は、鉄を含んだ触媒を塗布したシリコン(Si)基板上に、エタノールを使用し、熱CVD法を用いて合成した。

【0032】

〔実験2〕 ラマンスペクトルの励起波長依存性

実験1で得られた単層カーボンナノチューブの試料に、大気中で、波長がそれぞれ514.5, 488.0, 457.9 nmであるエネルギー密度1 kW/cm²のレーザ光を照射し、ラマンスペクトルを測定した。なお、光源としてArレーザを用いた。その結果を図3に示す。本図は、上から順に、波長457.9, 488.0, 514.5 nmのレーザ光を照射したときのラマンスペクトルである。図3に示すように、励起波長により、ラマンスペクトルのピークの位置が異なっていた。これは、照射するレーザ光の波長により状態密度の違う単層カーボンナノチューブが共鳴していることを示している。

【0033】

〔実験3〕 高エネルギー密度のレーザ光照射後のラマンスペクトル

実験1で得られた単層カーボンナノチューブの試料に、大気中で、波長514.5 nmのArレーザ光をエネルギー密度20 kW/cm²で30分間照射し、その後ラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルの測定条件は、上記実験2と同様に行った。この結果が図4(a)～(c)である。なお各図において、上がレーザ光照射前のスペクトル、下が照射後のスペクトルである。この表示方法は、以下で説明する図5及び図7においても同様である。図4(a)～(c)が示すように、各波長のレーザ光と共に鳴る状態密度の単層カーボンナノチューブは、エネルギー密度20 kW/cm²のレーザ光照射後、それぞれピーク強度がやや減少していた。

【0034】

同様に、カーボンナノチューブの試料にArレーザ光をエネルギー密度10 kW/cm²で2時間照射し、その後ラマンスペクトルを測定した。その結果が図5(a)～(c)である。図5(a)に示すように、514.5 nmの波長の光と共に鳴る電子状態のカーボンナノチューブは、エネルギー密度10 kW/cm²のレーザ光照射後、ピークが著しく減少していた。また、図5(b), (c)が示すように、488.0, 457.9 nmの波長の光と共に鳴る電子状態のカーボンナノチューブは、レーザ光照射後もありピー

ク強度の減少が見られなかった。

【0035】

上記結果からレーザ光照射前後のピークの平均的な強度の比をグラフに表したものが、図6である。図6に示すように、波長514.5 nmのレーザ光を照射した場合、エネルギー密度10 kW/cm²で照射することで、選択的に、514.5 nmの波長の光と共に鳴する単層カーボンナノチューブが酸化されることがわかった。すなわち、照射する光の波長とエネルギー密度とを調整することにより、照射した光の波長と共に鳴る状態密度の単層カーボンナノチューブを選択的に酸化できる、そのため選択的に取り除くことができることわかった。また、照射した光の波長と共に鳴しない状態密度の単層カーボンナノチューブは、酸化されずに残ることがわかった。なお、酸化により、カーボンナノチューブは CO_xとなって消失される。

【0036】

さらに、上記と同様にカーボンナノチューブの試料にArレーザ光をエネルギー密度50 kW/cm²で70分間照射し、その後ラマンスペクトルを測定した。ここでは、514.5 nmの波長のラマンスペクトルを測定した。この結果が図7である。図7に示すように、エネルギー密度50 kW/cm²のレーザ光照射後は、Si基板からのラマンスペクトルのピーク以外は観測されなかった。この測定により、エネルギー密度50 kW/cm²で70分間のレーザ光照射で、ほとんどの単層カーボンナノチューブが酸化し、消滅したことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の構造制御方法は、以上のように、照射した電磁波の波長と共に鳴る状態密度の構造を持つ低次元量子構造体を混合物中で選択的に酸化させることができる。また、この酸化により、特定の状態密度の構造を持つ低次元量子構造体を混合物中から選択的に取り除くことができる。さらに、混合物中で目的の状態密度の構造を持つ低次元量子構造体を選択的に残すことも可能である。

【0038】

従って本発明は、ナノテクノロジーを用いた、エレクトロニクスや情報通信の分野、化学、材料、環境、エネルギーの分野、バイオ、医療、医薬等の生命科学の分野等で利用が可能である。例えば、光デバイス、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や構造材料の構造制御において広い範囲で利用できる。特に、電子放出材料、STMなどの探針、マイクロマシン用細線、量子効果素子用の細線、電界効果トランジスタ、単電子トランジスタ、水素吸蔵材、バイオデバイスなどの機能材料の構造制御において有効に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明の実施形態を示すものであり、(a)と(b)とは、それぞれ波長の異なる電磁波を照射したカーボンナノチューブの模式図である。

【図2】カーボンナノチューブのカイラリティーの違いを説明するためのグラフアイントシートを表す模式図である。

【図3】(a)～(c)は、異なる波長のレーザ光を照射した単層カーボンナノチューブの試料のラマンスペクトルである。

【図4】(a)～(c)は、20 kW/cm²のレーザ光を30分間照射した前後の、単層カーボンナノチューブの試料のラマンスペクトルである。

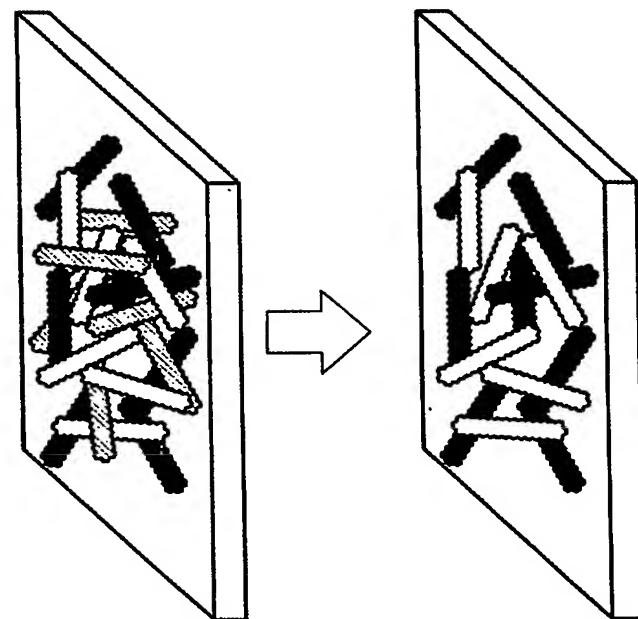
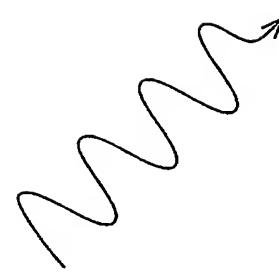
【図5】(a)～(c)は、10 kW/cm²のレーザ光を2時間照射した前後の、単層カーボンナノチューブの試料のラマンスペクトルである。

【図6】図4および図5におけるラマンスペクトルのピークの相対強度の変化を表したグラフである。

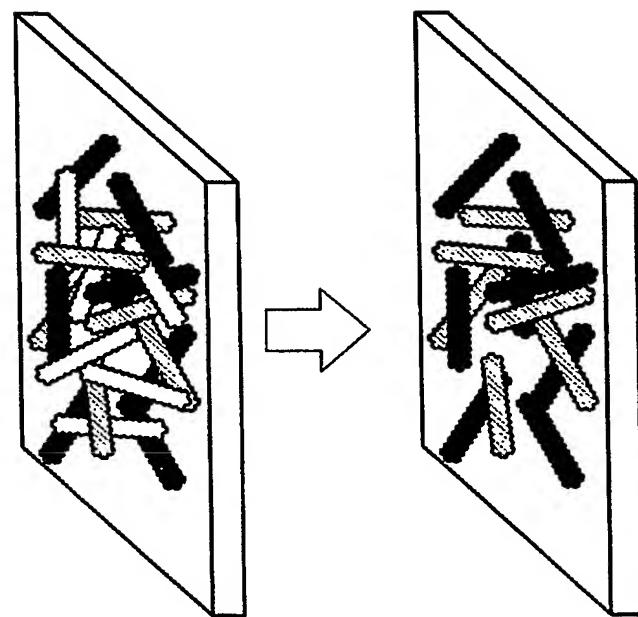
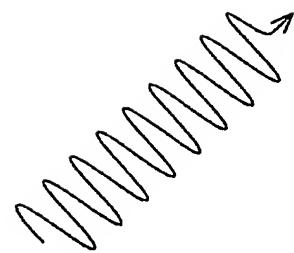
【図7】50 kW/cm²のレーザ光を70分間照射した前後の、単層カーボンナノチューブの試料のラマンスペクトルである。

【書類名】 図面
【図 1】

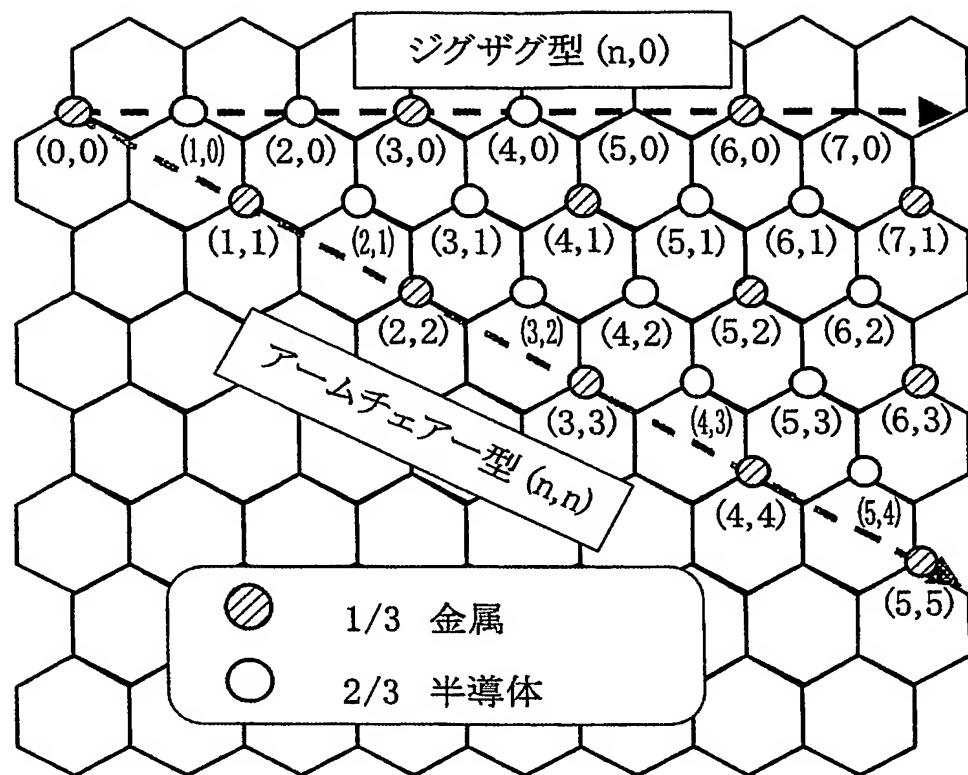
(b)



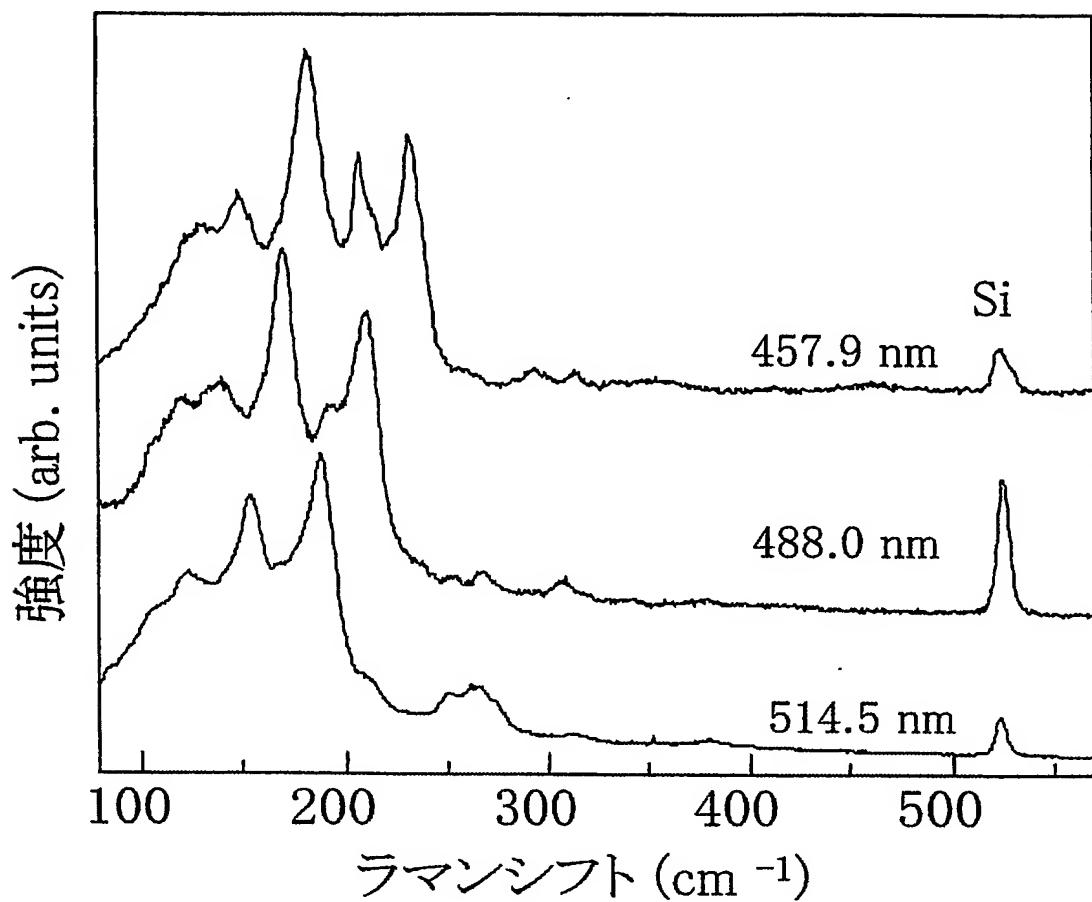
(a)



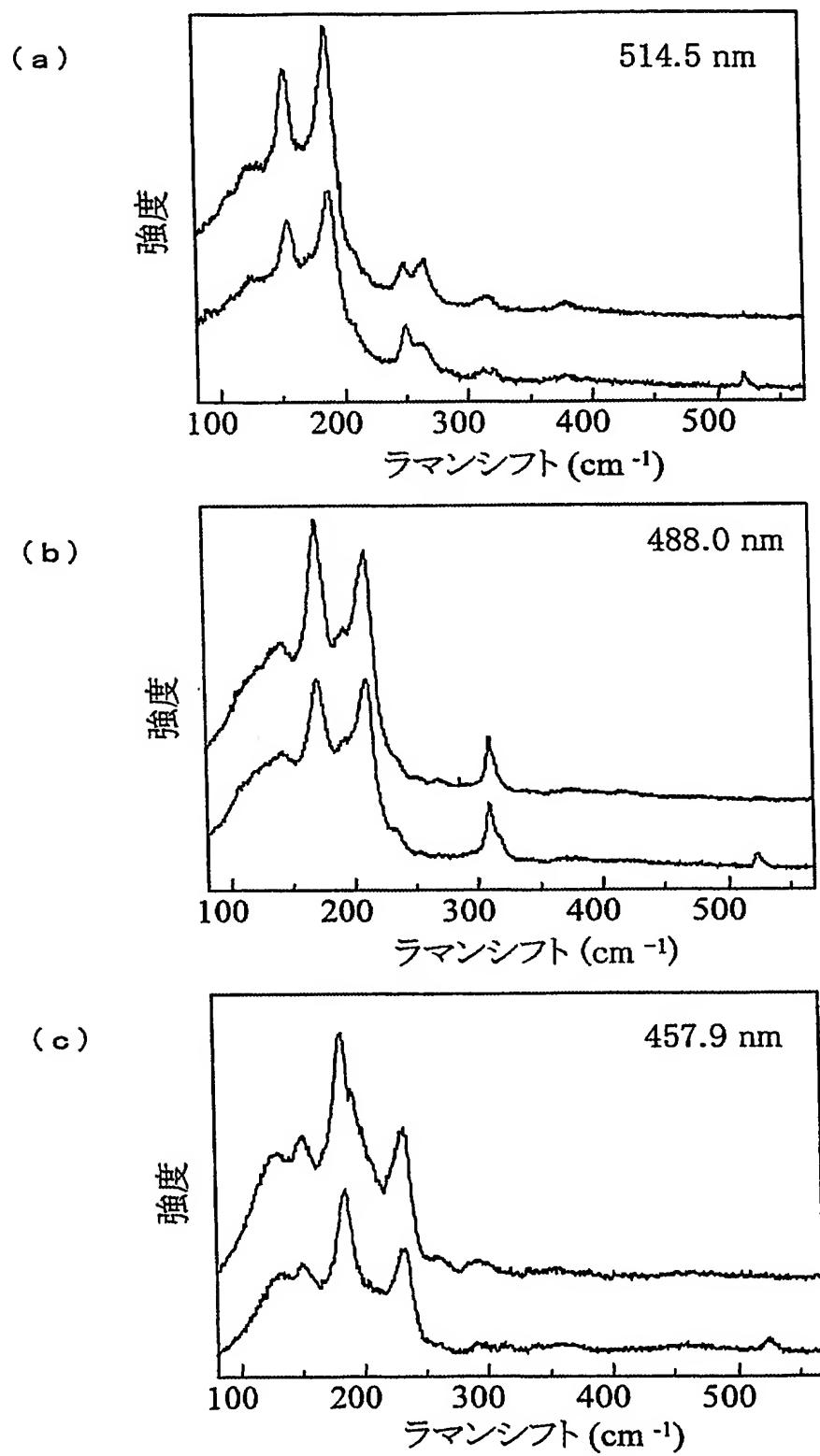
【図 2】



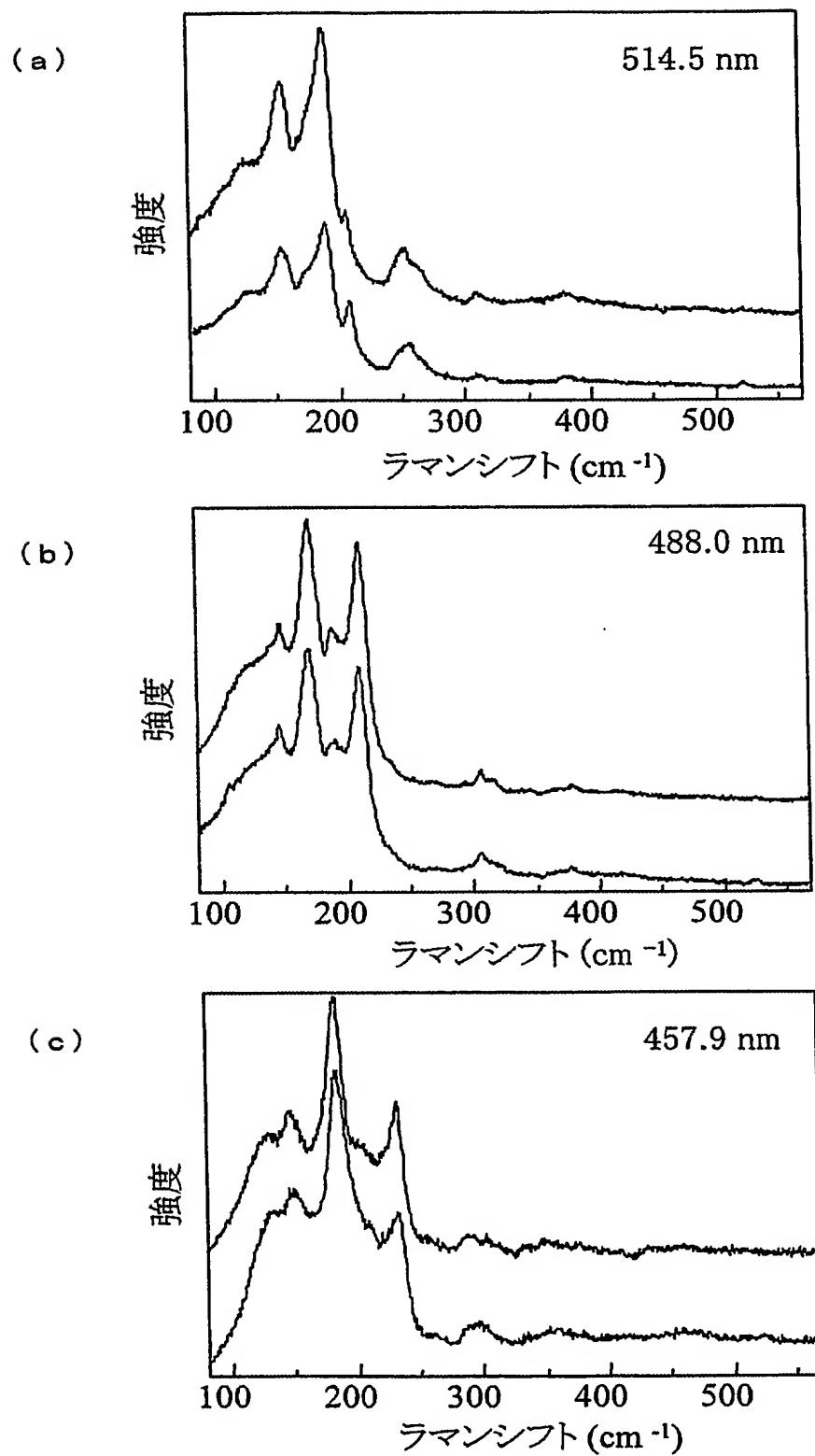
【図3】



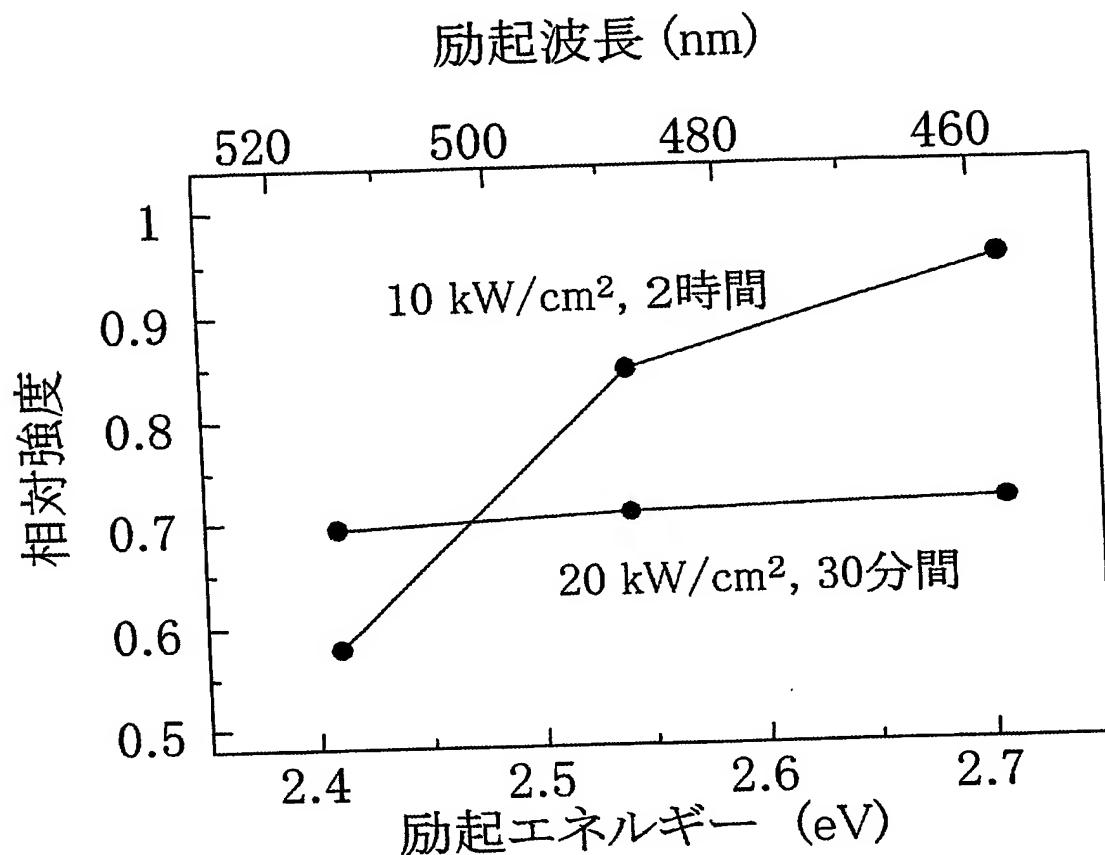
【図4】



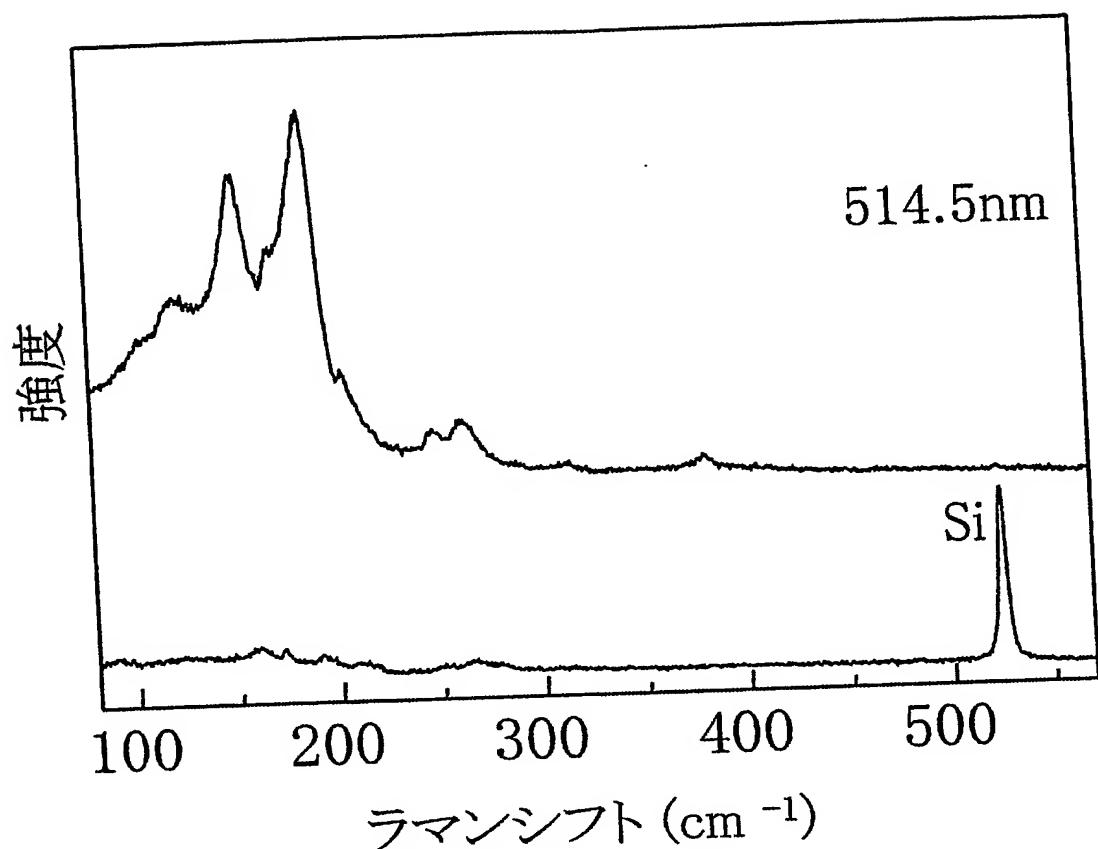
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ナノスケールの低次元量子構造体の混合物から特定の構造の低次元量子構造体を選択的に消滅させる構造制御方法を実現する。

【解決手段】 酸素雰囲気下で、ナノスケールの低次元量子構造体の混合物に電磁波を照射し、照射した電磁波と共に鳴る状態密度の低次元量子構造体を選択的に酸化させる。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】 特願2003-307602
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2003-307602

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏名 科学技術振興事業団

特願 2003-307602

出願人履歴情報

識別番号 [503360115]

1. 変更年月日 2003年10月 1日

[変更理由] 新規登録

住所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏名 独立行政法人 科学技術振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.